

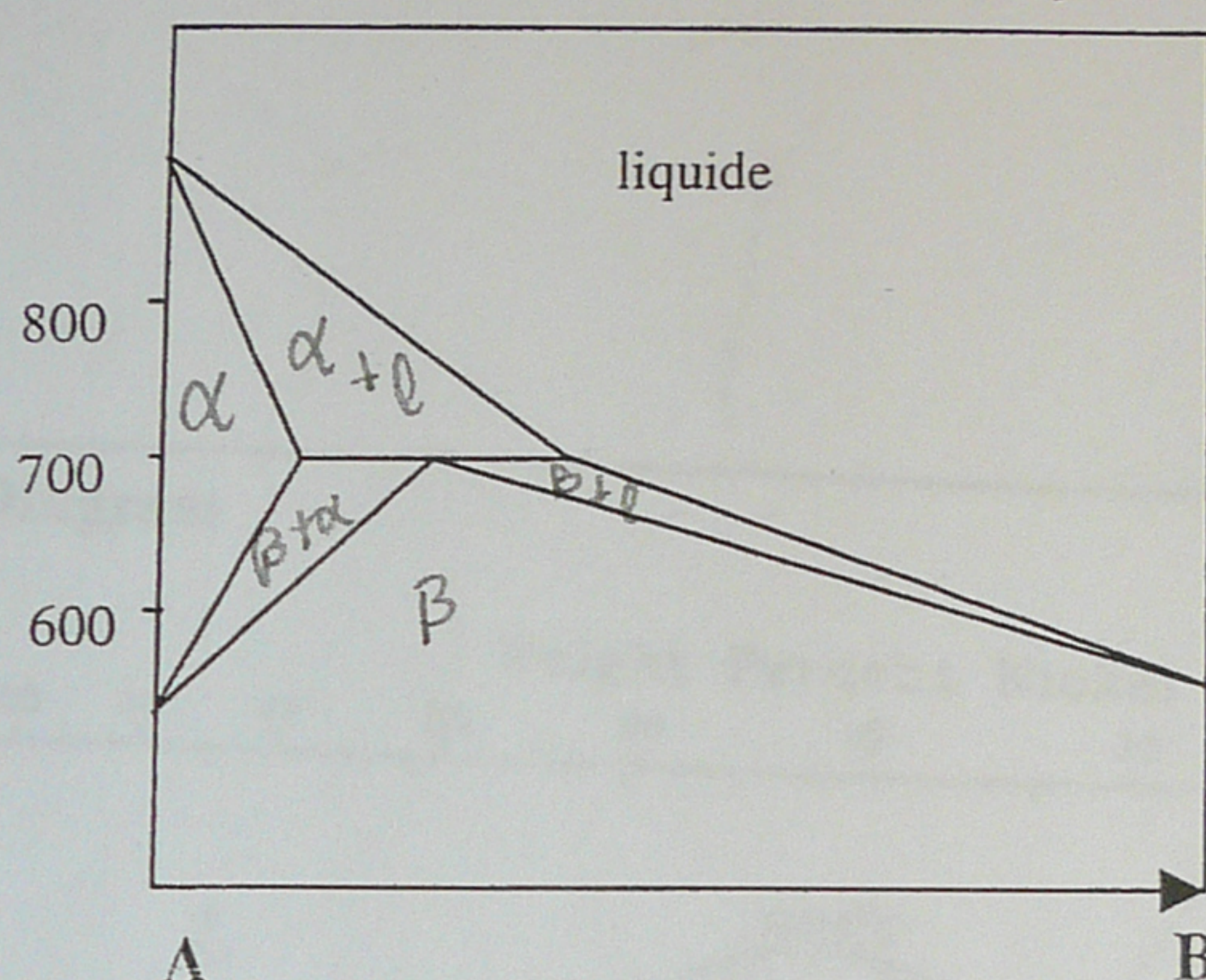
Le corps pur A existe sous deux structures différentes en fonction de la température : cubique face centrée et cubique centré. Les valeurs thermodynamiques correspondantes ont été mesurées à 300K pour chacune des deux structures :

Structure	H (J/mole)	S (J/(mole.K))
CFC	8020	36
CC	47	27,5

- 1) Laquelle des structures observera t-on à la température ambiante ? Pourquoi ? (Réponse nulle si aucune explication).
- 2) A quelle température la deuxième structure sera stable ? (idem à 1))

#### IV. Réaction péritectique (15 minutes)

- 1) Reproduisez et complétez le diagramme de phase suivant en indiquant la nature des phases dans les différents domaines.
- 2) Décrivez les différentes transformations invariantes. Pour cela décrivez les phases situées de part et d'autres des isothermes ou ont lieu ces réactions invariantes.
- 3) Représentez les courbes d'enthalpie libre molaire des différentes phases à la température de 800, 700, 600 et 200°C.
- 4) Au vu du diagramme, que pouvez vous dire de la structure de A en comparaison de celle de B ?



#### V. Courbe Liquidus (20 minutes)

Dans cette partie on se propose de déterminer l'équation de la courbe de liquidus d'un diagramme de phase binaire, dans le cas où la solubilité est nulle à l'état solide, totale à l'état liquide et pour lequel le mélange est supposé idéal. On rappelle que dans ce cas l'enthalpie libre molaire s'écrit :

$$G_{liq} = x_a G_a^l + x_b G_b^l + RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) \quad (1)$$

Et que le potentiel chimique peut être relié à l'enthalpie libre par la relation :

$$G_{liq} = \mu_a x_a + \mu_b x_b \quad (2)$$

- a) Ecrivez l'équation (très simple) qui relie à l'équilibre la valeur du potentiel chimique du constituant A dans la phase liquide et dans la phase solide.
- b) En déterminant par analogie entre 1 et 2 la valeur du potentiel chimique de A dans la phase liquide, établissez alors la relation entre le potentiel chimique de A dans le solide, l'enthalpie libre molaire de A liquide et le titre de A dans le liquide.
- c) Remarquez que comme la solubilité en B est nulle pour le solide A, le potentiel chimique de A à l'état solide est égal à l'enthalpie libre molaire de A pur solide ( $G_a^s$ )
- d) Montrez alors que compte tenu du fait qu'à la température de fusion l'enthalpie libre de A pur dans le liquide est la même que dans le solide pur, d'une part cela permet d'établir une relation entre la différence d'entropie à la fusion, l'enthalpie de fusion et la température de fusion ( $T_f$ ) et que d'autre part, en extrapolant cette relation pour les valeurs de températures ( $T$ ) proches de  $T_f$  le titre de A dans le liquide peut se mettre en fonction de la température sous la forme :

$$\ln(x_a^l) = \Delta H_a^f / R (1/T_a^f - 1/T)$$

qui n'est autre que l'équation de la courbe de liquidus.